⑲ 日本国特許庁(JP)

① 特許出頭公開

◎ 公 開 特 許 公 報 (A) 平2-99579

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全9頁)

公発明の名称 水分にて硬化可能な一剤式シーリング材組成物

②特 顧 平1-202265

②出 願 平1(1989)8月3日

22発 明 者 ジャミル・パーダチ アメリカ合衆国ミシガン州、ノースヴイル、メドウヒル・ドライブ・イースト 36434

⑦出 顋 人 バスフ・コーボレイシ アメリカ合衆国ニュージャージー州、クリフトン、プロー

ョン ド・ストリート 1255

份代 理 人 弁理士 明石 昌毅

明和日

1. 発明の名称

水分にて硬化可能な一剤式シーリング材組成物 2. 特許請求の範囲

ここにRは1~6炭素原子の低級アルキルであり、

R¹ は2価の炭化水素基、2価の炭化水素 エーテル基、2価の炭化水素アミノ基よりな る群より選択された2価の架構基であり、

 $A \text{ id} - S - D \text{ id} - N R^2 - (R^2 \text{ id} 水 衆 又 id 1 ~ 6 皮 衆 原 子 の ア ル キ ル) よ り な る 詳 よ り 選 択 き れ る$

の化学式を有するケイ素にて重合停止されたポリ ウレタン重合体と、

(b) 10 型で100部の前記ポリウレタン食合体 当り0.2~1.0部のアミノシランであって、

×は1~3の整数であり、

R ⁵ は 1 ~ 4 炭 紫 原 子 の ア ル キ ル 又 は 1 ~ 4 炭 紫 原 子 の ア ル コ キ シ ル で あ り 、

R ⁸ は水素又は- (C H₂)_y N H R ⁷ (R ⁷ は水素又は- (C H₂)_z N H₂ であり、y及びzは同一又は異る値であり、1~3の整数である

の構造を有するアミノシランと、

(c) 重量で100部の前記ポリウレタン重合体当り0.2~1.0部の硬化促進剤であって、

Bは直接結合又は一SO2-であり、

R ⁸ は 3 ~ 2 0 換 煮 原 子 の ヒ ド ロ カ ル ビ ル 基 で あ り 、

 R^{8} は $- (R^{10} - NH)_{e} - R^{10} - NH_{2}$ (m は $O \sim 4$ の 整数) で あ り 、

R 10 は 2 ~ 1 0 炭素 原子の 2 価の ヒドロカルビル基、 6 ~ 1 0 炭素 原子の 2 価の ヒドロカルビル基、 3 ~ 1 0 炭素 原子の 2 価のシクロヒドロカルビル基より選択される

の構造を有する硬化促進剤と、

を含む水分にて硬化可能な一剤式シーリング材組 成物。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、室温に於て硬化可能な有機重合体シーリング材組成物に係り、更に詳細にはチタンエステル硬化促進剤を含有する室温に於て硬化可能な一剤式の迅速硬化型有機重合体シーリング材組成物に係る。

従来の技術

シーリング材は未硬化状態に於ては注ぐことが

合体に加えて反応性を有する架橋剤及び熱又は大 気中の水分の存在下に於て架橋反応を促進する硬 化触媒を含有している。一刻式のシーリング材は それが通常の温度及び水分の条件下にて適用され ると、反応して頑丈で柔軟なエラストマシールを 形成する。

これに対し二剤式のシーリング材組成物は別々に包装され適用の直前又は適用時に混合されることにより反応して半ば剛固なシーリング材ビードを形成する二つの反応成分を含んでいる。

二剤式のシーリング材組成物に於いては、
使用に 先立ってその成分を混合したり分が同時に かの成分を混合したがのの成分を には適正なといる。 の成分を計量する。 に当り二つの成分を計量する。 に当り二つの成分を計量する。 で、
二刺式のシーリング材組成のの 知式の水分にて硬化可能なシーリング材組成 知られている。一剤式のシーリング材組成 は適

かかるシーリング材はポリシロキサン蛋合体及びポリウレタン蛋合体又はポリアクリレート重合体の如き他の重合体をベースとする組成物を含んでいる。更に現在のシーリング材組成物には穏々の化学的メカニズムにて硬化する一剤式の組成物及び二剤式の組成物がある。一剤式のシーリング材組成物は一般にエンドキャップされたベース質

宜に且容易に使用可能であるので、特に良好な保 管券命及び迅速な硬化速度を有する一期式のシー リング材組成物に対する需要が増大している。水 分にて硬化可能なシーリング材の硬化速度を向上 させるべく、従来より様々の硬化触媒が一刻式の シーリング材組成物に添加されている。下記の米 閨特許にはポリウレタンをベースとし水分にて硬 化可能な一剂式のシーリング材組成物及び硬化触 雄が開示されており、特に米退待許第3,779, 794号には1、2、4~トリメチルピペラジン が記載されており、米国特許第3.979.34 4 号にはジプチルジアセテートスズが記載されて おり、米国特許第4、038、239号にはスズ、 鉛、水銀、又は鉄の如き第VII族の金属塩、有機ス ズ(IV)化合物及び有機鉛化合物、トリアルキ ルアミン、N-歐換されたピペラジン、N,N´ - 国換されたピペラジン、ピリジンの如き有機で ミンが記載されており、米国特許勿4.469. 831号には脂肪族又は芳香族カルポキシル酸、

トルエンスルホン酸が記載されており、米国特許

特開平2-99579(3)

第4,707,515号には有機 酸及び 無機 酸、ナフテン酸スズ、オクタン酸スズ、ブチル酸スズ、ジブチルジオクタン酸スズ、ジブチルジラウリルスズ、ジブチルジアセテートスズ、ステアリン酸 鉄、オクタン酸鉛、有機アミンの如き有機酸の塩が記載されている。

発明の概要

本免明によれば、水分の存在下に於ける全温にて迅速な硬化速度を有するポリウレタンをベースとする一削式のシーリング材組成物は、ケイ素にて重合停止されたポリウレタン重合体と、重量で100部のポリウレタン要換剤と、重量で100部のチリウレタン重合体当り約0.2~1.0部のチタンエステル硬化促進剤とを含んでいる。

シランに てエンドキャップ されたポリウレタン 館合体は

3の整数である

の構造を有している。

チタンエステル硬化促進剤は

の構造を有している。

またシーリング材組成物は顔料、チクソトロピー剤、充填材、酸性又は塩基性血合剤等の如く血合体シーリング材組成物の構成成分として一般に知られている他の成分を含んでいてよい。

これより本苑明を更に一層詳細に説明する。

ここに R は 1 ~ 6 敗 案 原子の 低級 アルキルであり、 R 1 は 2 価の 炭 化水 案 基、 2 価の 炭 化水 案 正 ーテル 基、 2 価の 炭 化水 案 アミノ 基より なる 群より 選択された 2 価の 架 機 基 であり、 基 A は - S - 及 び - N R 2 - (R 2 は 水 案 又は 1 ~ 6 炭 業 原子の アルキルである) より 選択される

なる構造を有している。

アミノシランは

ここに x は 1 ~ 3 の整数であり、 R ³ 及び R ⁴ は互いに同一又は 異っていてよく、 1 ~ 4 炭素原子のアルキルより選択され、 基 R ⁵ は 1 ~ 4 炭素原子のアルキル又は 1 ~ 4 炭 衆原子のアルコキシルであり、 R ⁶ は 水 衆 は 一 (C H₂) y N H R ⁷ であり、 R ⁷ は 水 素 又は 一 (C H₂) z N H₂ である。 y 及び z は 互いに同一又 は 異る 値であってよく、 1 ~

本発明のシーリング材組成物は、ペースとして 約10,000~30,000範囲の平均分子 重を有するシランにてエンドキャップされたポリ ウレタン遺合体を含んでいる。かかるシランにて エンドキャップされたポリウレタン単合体は、一 分子当り少くとも二つの自由ヒドロキシル益を有 するポリエーテルポリオールを1分子当り少くと も二つのイソシアネート反応法を有するイソシア ネート化合物と反応させることによる従来の低合 法により形成される。ポリエーテルポリオール及 びイソシアネート化合物は約8:1~約12:1 の重量比にて反応される。出発額料としてのポリ エーテルポリオールは約1000~5000平 均分子量を有していることが好ましい。一つのか かる好ましい出発顔料はアメリカ合衆国ニューヨ ーク州、ニューヨーク、パーク・アヴェニュー 2 70所在のUnion Carbide Corp. よりポリプロピ レングリコール2025として販売されているポ リプロピレングリコールである。

出発顔料としてのイソシアネート化合物はかか

る用途に使用されることが当技術分野に於て知られている種々の材料より選定されてよいが、一つのかかる好ましい物質はトルエンジイソシアネートである。

これらこの単量体の Si- COR Rl - COR - COR Rl -

シランにてエンドキャップされたポリウレタン 重合体は重量で100部のポリウレタン連合体当

 * 原子のアルコキシルであり、R⁶ は水素又は - (CH₂) y NHR⁷ である。RI は水 * 又は - (CH₂) z NH₂ であり、y 及び z は互いに同一又は異る値であってよく、1 ~ 3の整数である

の化学式を有する化合物より選択される。かかる目的に通した物質は前述のUnion Carbide Corp. より販売されているA1110、A1120、A

本明細書に於て、「アルキル」なる用語は一つの水魚原子を除去することにより分枝を有し或いは有しないアルカンより誘導された炭化水魚留物質を怠味する。また「アルコキシル」なる用語は観分子の残りの部分に酸素エーテル結合を介して結合されたアルキル基を意味する。

本発明のシーリング材組成物は重量で100部のポリウレタン低合体当り約0.2~1.0部.(好ましくは約0.2~0.8部)の下紀の構造を育するチタン酸エステル硬化促進剤を含有している。

り 的 3 0 ~ 4 0 部の カーボンブラックの 如き 顔料と混合される。 重量で 1 0 0 部のポリウレタン重合体 当り的 0 . 2 5 ~ 0 . 7 5 部の少量のチクソトロピー 別がシーリング 材組成物の 流動性を 舞登するために添加されてよい。 一つの 典型的 なチクソトロピー 別は アメリカ 合衆 国ニュージャージー州、ハイッタウン所在の NL Chemicals. inc.より 販売されている Thirseal 1085 である。

追加のアミノシラン架構剤が重量で 1 0 0 部のポリウレタン重合体当り約 0 . 2 ~ 1 . 0 部 (好ましくは 0 . 4 ~ 0 . 8 部) の量にてシーリング材組成物に添加される。使用されるアミノシランは

ここに x は 1 ~ 3 の整数であり、 R ³ 及び R ⁴ は互いに同一又は異っていてよく、 1 ~ 4 炭素原子のアルキルより選択される。 基 R ⁵ は 1 ~ 4 炭素原子のアルキル又は 1 ~ 4 炭

本明細智に於て、「2価のヒドロカルビル」なる用語は飽和又は未飽和の非環式炭化水素された安かった。とにより誘導されたを存する。また「2価のヒドロカルビル」なる用語はフェニル、アルキルフェニル、フェニルをおけて、カリーの水素原子を除去する。更に「2価ではより誘導された基を意味する。更に「2価



特別平2~99579(5)

のシクロヒドロカルビル」なる用語はシクロヘキサン、アルキルシクロヘキサン等の炭素環式非芳香族炭化水溶より二つの水溶原子を除去することにより誘導された基を怠味する。

本発明のシーリング材組成物に使用されるに迫 したチタン酸エステルは米国特許第

号に関示された一般的な方法により形成なステルは1分子当り少なくとも一つの第一又は第二アを育していることが好まして、好致として、か好ましているのなっとが好まして、アメリカ合衆国ニュージャージーが付え、アメリート 140所在いる(4ーアミンルルート 140所在いる(4ーアミシルルルアトーの、ピスー(ドデシルルルアトー)スルファンアトーの、ピスー(ドデシルルトリントチタン(IV)、2ープロペーンで、アサースー(3、6ージアサント・リスー(2ーエチトリスー(2ーエチルトリスー(2ーエチルトリスー(2ーエチル)ブタノールアト・トリスー(2ーエチ

制限するものではない。

例 1

米国特許郊3,632,557号に記載された 租類のシランにでエンドキャップされたポリウレ タン低合体が以下の如く形成された。 レンジアミノ) エチルアトチタン (IV)、2、2ーピスー (2ープロペノールアトメチル) ブタノールアト、トリスー (3ーアミノ) フェニルアトチタン (IV) がある。

以下の例は当録者が本発明を実施することを可能にするためのものである。即ちこれらの例は本発明を説明するためのものであり本発明の範囲を

A. Niax PPG 2025 ONE

2001.00g

(Union Carbide Corp. 数 の分子量2000のポリエー テルポリオール)

Hylene (登録商録)

204.00g

(E.1.duPont de Nemours & Co. 製の80:20グレードのトルエンジイソシアネート

水 **酢 般** 0.55g

ジブチルジアセテートスズ

0.45g 110.00g

B. 無水トルエン C. 無水トルエン

81.00g

シランA1110

68.30g

(Union Carbide Corp. 製の (ェーアミノブロピル)トリ

メトキシシラン

D. 紅水トルエン

273.00g

特開平2-99579 (6)

例 2

描引プレード及び高速分散器を増えた混合限に 例1の場合と同様に形成された101ポンド(4 5.91kg)のポリウレタン重合体組成物が装入

次いで混合物は15分間冷却され、終圧条件下にて脱ガスされ、無水条件下にて包装された。この材料は加速された保管条件(130下(54.4℃)にで3日間)に於て試験された結果良好な保管時の安定性を有することが認めめられた。この材料は無水条件下にて包装され、その特性が下記の如く試験され、チタンエステル硬化促進剤を含まない同様の材料と比較された。この試験の結果を下記の表1に示す。

例 3

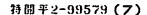
第二のバッチの迅速に硬化する一翔式のシーリング材組成物が例1及び2の一般的な方法及び下記の比率の下記の成分を使用して形成された。この例に於ては、例2に於て硬化促進剤として使用された2、2ービス(2ープロペナルアトメチル)ープタナルアト、トリス(3ーアミノ)の代りに、2、2ービスー(2ープロペナルアトメチル)プタナルアト、トリスー(2ーエチレンジアミノ)

された。次いでその混合物に無水条件にて9ポン ド (4.09kg) の無水メタノールが添加され、 得られた混合物が約5~10分間撹拌された。次 いでこの混合物に対し0. 5ポンド (0. 23kg) のシランA1120 (Union Carbide Corp. 刻)、 O. 7ポンド (O. 32kg) のThixseai 1084 (NL Checicals, Inc. 疑)、O. 6ポンド (O. 2 7 kg) の DBTDA 酸化防止剤 (American Cyanapi de Co.製)、O. 5ポンド (O. 23kg) の2. 2-ピス(2-プロペナルアトメチル)ブタナル アト、トリス (3-アミノ) -フェニルアトチタ ン (IV) (Kenrich Petrochenicals, Inc.型 L 1CA 97)、O. 11ポンド(O. 05kg) のジブ チルジアセテートスズが添加された。次いで得ら れた混合物が20分間無水条件下にて撹拌された。 水分含有益が O. O 5 vt%未満になるよう予め讫 婚された40ポンド(18、18kg)のカーポン ブラックが添加され、得られた混合物が140~ 150下(60~65.5℃) に加熱され、1時 間撹拌された。

ーエチルアトチタン(IV)(Kenrich Petroche oicals, Inc.製 LICA 44)が使用された。

シランにてエンドキャップされた

ポリウレタンをベースとする低合体組成物ポリプロピレングリコール 2025 808.6g アセト酸 0.2g トルエンジイソシアネート 84.1g シラン A 1 1 1 0 28.8g ジブチルジアセテートスズ 0.2g



一剤式シーリング剤組成物

シランにてエンドキャップされた 858.4g ポリウレタン組成物 (上記)

酸化防止剤 AO 2246 4.5g

Thixseal 1085 (チクソトロピー剤) 3.2g
ジブチルジアセテートスズ 0.8g
カーボンブラック 264.6g
シラン A1110 3.9g
チタン酸エステル促進剤 2.9g

(Kenrich Petrochemicals.

inc.與 LICA 44)

メタノール 61.8g

この材料は無水条件下にて包装され、その特性 が以下の如く試験された。その結果を下記の扱 2 に示す。

例 4

例1及び2の一般的なプロセスと同一のプロセスを使用して重合体シーリング材組成物が形成された。この場合例2に於て使用された2、2-ビ

アミノベンゼン)スルファンアトー〇、ピスー(ドデシルベンゼン)スルファンアトー〇、2ープロパノールアトチタン(IV)(Kenrich Petrochesicals・Inc. 製 KR26S)が使用された。 得られた材料は後に説明する強装された試験板及びセラミックのう上選が塗られた対ラス製の試験板とせっというのかには、ないののは、でで、この例のシーリング材組成物は迅速に於て、この例の相対湿度に於て3時間後に金以一金以及びガラスー金以は吸佐上に於けるラップ明新さはそれぞれ68 psi(4.78kg/d)、65 psi(4.57kg/d)であった。

战败方法

ス(2-プロペノールアトメチル)-プタナルアト、トリス(3-アミノ)-フェニルアトチタン(1V)の代りに、チタンエステル硬化促進剤化合物として2、2-ピス-(2-プロペノールアトメチル)プタノールアト,トリス-(2-エチレンジアミノ)エチルアトチタン(1V)(.Kenrich Petrocheoicals、loc.製 KR 44)が使用された。

64 5

例1及び2の一般的な方法を使用して水分にて 硬化可能な一削式のシーリング材組成物が形成された。但しこの場合2、2ービス(2ープロペノ ールアトメチル)ーブタナルアト、トリス(3ー アミノ)ーフェニルアトチタン(IV)の代りに、 チタン酸エステル硬化促進剤化合物として(4ー

(0.64 cm)、厚さ5/16インチ(0.79 cm)のシーリング材ビードにて接合することにより飲対の剪断強さ試験板が形成された。シーリング材ビードはシーリング材チューブにより試験板の1インチ(2.54 cm)のエッジの一方に沿って適用された。次いで試験板はシーリング材ビードの厚さが約0.25インチ(0.64 cm)になるよう互いに押付けられた。

互いに接合される試験板に適用されたシーリング材ピードは室温及び50%の相対湿度の条件下にて3~72時間の時間に亘り硬化された。各場合に於て適当な硬化時間が軽適した後、各シーリング材ピードの剪断強さが接合された試験板の面に平行な方向に試験板を引張ることによりInstron 試験風上にで試験された。これらの試験の結果を下記の表1に示す。

表 1 例2のシーリング材組成物の剪斯強さ及び特性

	チタンを含育する	チタンを含有しない
特性	シーリング材組成物 (本発明)	シーリング材組成物
3時間後のラップ剪断強さ	61 psi (4. 29kg/cd)	11 psi (0. 77kg/cd)
24時間後のラップ剪断強さ	530 psi (37. 3kg/cd)	350 psi (24. 6kg/cd)
48時間後のラップ剪断強さ	681 psi (47. 9kg/cd)	595 psi (37. 4kg/cd)
7 2時間後のラップ剪断強さ	975 psi (68. 6kg/cd)	955 psi (67. 1kg/cd)
粘性	37 sec.	4 2 sec.
引張り強さ	1100 psi (77. 3kg/cm²)	1100 psi (77. 3kg/cd)
伸び	250%	250%
硬さ(ショアA)	60	60
くずれ	なし	なし

表 2 例3のシーリング材組成物の剪断強さ及び特性

	チタンを含有する	チタンを含有しない
传 性	シーリング材組成物(本発明)	シーリング材組成物
3時間後のラップ剪断強さ	97 psi (6.82kg/cd)	10 ps! (0. 703kg/cd)
24時間後のラップ剪断強さ	580 psi (40. 8kg/cd)	400 psi (28. 1kg/cd)
4 8時間後のラップ剪断強さ	610 psi (42. 9kg/cd)	630 psi (44. 3kg/cd)
7日後のラップ剪断強さ	1010 psi (71. Okg/cd)	992 psi (69. 7kg/cd)
粘性	4 3 sec.	4 1 sec.
引張り強さ	999 psi (70. 2kg/cd)	1030 psi (72. 4kg/cd)
伸び	270%	241%
硬さ(ショアA)	60	60
くずれ	なし	なし

特閒平2-99579 (9)

(自 発)

手統補正书

平成元年9月7日適

特許庁長官 政

- 1. 事件の表示 平成1年特許願第202265号
- 2. 発明の名称

水分にて硬化可能な一樹式シーリング材組成物

3. 松正をする者

事件との関係 特許出類人

住 所 アメリカ合衆国ニュージャージー州、クリフトン、 ブロード・ストリート 1255

名 称 バスフ・コーポレイション

4. 代 理 人

応 所 〒104 東京都中央区新川1丁目5番19号 茅場町長岡ビル3階 電話551-4171

氏名 (7121) 弁理士 明 石 昌 穀間



- 5. 補正の対象 明細書
- 6. 補正の内容 別紙の通り

京式 蓝湖市

(1) 明細審第10頁第12行、同第15行及び 同第20行の「顔料」をそれぞれ「原料」と輸正する。(3箇所)

以上に於ては本発明を幾つかの例について詳細

に説明したが、本発明はこれらの例に限定される

ものではなく、本発明の範囲内にて他の私々の実 施例が可能であることは当業者にとって明らかで

理 士

バスフ・コーポレイション

明 石 昌 設

あろう。

代 艰 人